I. Ueber die Bildung von Monofluorphosphorsäure aus Phosphorsäure und wäßriger Fluorwasserstoffsäure. II. Ueber die Darstellung des Kaliumsalzes einer fluorphosphorigen Säure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Georg Stein

aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 11. 1933

Tag der Promotion: 28. 2. 1934

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen, K.G., Ohlau i. Schl.

152

Referenten: Prof. Dr. W. Schlenk.
Prof. Dr. W. Traube.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

INHALTS-VERZEICHNIS.

Seite

Einleitung. . . . . 7—9

Allgemeiner Teil. . . . . 10—29

A. Ueber das Gleichgewicht zwischen Phosphorsäure und Flußsäure einerseits und Monofluorphosphorsäure und Wasser andererseits. . . . . .

I. Der Einfluß steigender Wasser-Mengen auf die Lage des Gleichgewichts. 10

II. Der Einfluß steigender Flußsäure-Mengen auf die Lage des Gleichgewichts. 14

III. Die Reaktionen zwischen Alkali-phosphat und Flußsäure. 19

IV. Versuche über die Möglichkeiten der Monofluorphosphorsäure-Bildung. 21

V. Reaktionskinetik. 22

B. Ueber die fluorphosphorige Säure. 26

Beschreibung der Versuche. . . . . 30—44

A. Die Bildung von Monofluorphosphorsäure aus Phosphorsäure und wäßriger Fluorwasserstoffsäure. . . .

I. Der Einfluß steigender Wasser-Mengen auf die Lage des Gleichgewichts. 30

II. Der Einfluß steigender Flußsäure-Mengen auf die Lage des Gleichgewichts. 33

III. Die Wechselwirkung zwischen Monokaliumphosphat und Flußsäure. 35

IV. Versuche über die Bedingungen für den Eintritt einer Reaktion. 36

V. Reaktion zwischen Natrium-pyrophosphat und Flußsäure. 38

VI. Versuche zur Kinetik der Gleichgewichts-Reaktion. 39

B. Ueber die fluorphosphorige Säure. 42

I. Nachprüfung der Berthelotschen Versuche. . . 42

II. Darstellung des Kaliumsalzes der fluorphosphorigen Säure. 43

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550815_0045

Einleitung.

In einer 1929 erschienenen Arbeit berichtete W. Lange[1]) über die Monofluorphosphorsäure, H_2PO_3F, und über die Darstellung ihrer Salze. Zuerst erhielt er das Silbermonofluorphosphat, Ag_2PO_3F, durch Kochen eines Alkalidifluorphosphats mit sehr verdünnter Lauge und darauffolgende Zugabe von festem Silbernitrat zur neutralisierten Lösung. Dann konnte er das Ammoniumsalz der Monofluorphosphorsäure aus einer Phosphorpentoxyd-Ammoniumfluorid-Schmelze unter geeigneten Bedingungen darstellen. Die Monofluorphosphorsäure bildet sich ferner neben Difluorphosphorsäure, HPO_2F_2 [2]), und Phosphorhexafluorwasserstoffsäure, HPF_6 [3]), beim Eintragen von Phosphorpentoxyd in kalte 40 proz. Flußsäure, sowie bei der Hydrolyse des Phosphoroxyfluorids, POF_3 [4]).

Schließlich konnte die Bildung von Monofluorphosphorsäure aus Orthophosphorsäure und Fluorwasserstoffsäure oder Fluoriden in Gegenwart von Wasser beobachtet werden[5]). Diese Reaktion verläuft bis zur Einstellung eines Gleichgewichts nach dem Schema

$$H_3PO_4 + HF \rightleftarrows H_2PO_3F + H_2O.$$

Sie zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Wasser-Konzentration in der Richtung, daß eine Erhöhung der Wasser-Konzentration die Menge der Monofluorphosphorsäure stärker vermindert, als es nach dem Massenwirkungs-Gesetz zu erwarten ist. Schließlich wird die Bildung von Monofluorphosphorsäure durch weitere Zugabe von Wasser anscheinend gänzlich unterbunden.

Aehnliche Verhältnisse wurden schon früher von W.

---

[1]) W. Lange, B. 62, 793 (1929).
[2]) W. Lange, B. 60, 965 (1927); B. 62, 786 (1929).
[3]) W. Lange, B. 61, 799 (1928); B. 63, 1058 (1930).
[4]) B. 62, 786 (1929); B. 62, 793 (1929).
[5]) W. Lange, B. 62, 1084 (1929).

Traube und E. Reubke[6]) bei der Untersuchung der Gleichgewichts-Reaktion

$$H_2SO_4 + HF \rightleftarrows HSO_3F + H_2O$$

gefunden, bei der aus Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure bis zur Einstellung eines Gleichgewichts Fluorsulfonsäure und Wasser gebildet werden. Jedoch erwies sich diese Reaktion gegen eine Erhöhung der Wasser-Konzentration als bedeutend empfindlicher.

Da die wenigen früher ausgeführten Versuche keinen Einblick in die Reaktion zwischen Phosphorsäure und wäßriger Fluorwasserstoffsäure gewährten, beauftragte mich Herr Dr. Lange, diese Umsetzung einer eingehenderen Untersuchung zu unterziehen. Meine Aufgabe bestand im wesentlichen darin, die Wirkungsweise des anwesenden Wassers festzustellen.

Die Monofluorphosphate besitzen große Aehnlichkeiten mit den Sulfaten[7]). Das zeigt sich besonders darin, daß von allen Kationen, die schwerlösliche Sulfate bilden, entsprechende, schwerlösliche Monofluorphosphate existieren. Das $[PO_3F]''$-Ion zeigt ganz allgemein die Reaktionen des $[SO_4]''$-Ions. Aber auch hinsichtlich der Kristallform verhalten sich die beiden Salzreihen durchaus gleichartig.

Diese chemischen und kristallographischen Analogien konnten darauf zurückgeführt werden, daß sowohl die Monofluorphosphorsäure, $H_2[PO_3F]$, als auch die Schwefelsäure, $H_2[SO_4]$, dem Säuretypus, $H_2[XA_4]$ angehören, und daß zudem die Zentralatome der Anionen das gleiche Volumen besitzen. Hierbei ist es gleichgültig, in welchem Verhältnis die Liganden Fluor und Sauerstoff im Komplex vorhanden sind. Sauerstoff kann allgemein in Kristall-Gebäuden durch Fluor vertreten werden, da Sauerstoff dem Fluor in Bezug auf Radius und Polarisations-Eigenschaften sehr ähnlich ist[8]).

Entsprechende Ueberlegungen wurden zur Erklärung des gleichartigen Verhaltens der Säuren angestellt, die dem Perchlorattypus, $H[XA_4]$[9]), angehören. Diese ein-

---

[6]) W. Traube und E. Reubke, B. 54, 1618 (1921).
[7]) B. 62, 793 (1929).
[8]) V. M. Goldschmidt, B. 60, 1268 (1927).
[9]) B. 62, 786 (1929).

basischen starken Säuren, $H[BF_4]$, $H[PO_2F_2]$, $H[SO_3F]$, besitzen, wie die Perchlorsäure, $H[ClO_4]$, Zentralatome, die annähernd gleich groß sind. Die Zentralatome sind koordinativ vierzählig und nur von Fluor und Sauerstoff als Liganden umgeben. Dabei müssen die Wertigkeiten der Zentralatome der in der betreffenden Gruppe des Periodischen Systems üblichen höchsten Stufe entsprechen, da nur solche Zentralatome den geforderten kleinen Radius besitzen.

In der Literatur finden sich nun Hinweise auf eine fluorphosphorige Säure, $H[PF_4]$ [10]). Eine Säure dieser Zusammensetzung kann nicht dem Perchlorattypus angehören, obgleich ihre Zusammensetzung scheinbar darauf hindeutet. Denn ihr Zentralatom müßte dreiwertig sein und damit ein derartiges Volumen besitzen, wie es für den Perchlorattypus nicht erlaubt ist.

Es war von Interesse, diese Ueberlegungen durch den Versuch zu überprüfen und festzustellen, daß die Säure $H[PF_4]$ tatsächlich in keiner Hinsicht Aehnlichkeit mit der Perchlorsäure besitzt. Hierbei wurde eine neue Darstellungsweise für das Kaliumsalz der fluorphosphorigen Säure gefunden, während eine Bildung von fluorphosphoriger Säure nach den Literatur-Angaben nicht beobachtet werden konnte.

---

[10]) Moissan, Ann.Chim.Phys. 6, (6) 434 (1885); C. r. 100, 273 (1885). Berthelot, Ann.Chim.Phys. 6, (6) 358 (1885); C. r. 100, 81 (1885).

A. Ueber das Gleichgewicht zwischen Phosphorsäure und Fluorwasserstoffsäure einerseits und Monofluorphosphorsäure und Wasser andererseits.

I. Der Einfluß steigender Wasser-Mengen auf die Lage des Gleichgewichts.

Es war früher festgestellt worden, daß sich aus Phosphorsäure und wäßriger Fluorwasserstoffsäure unter Einstellung eines Gleichgewichts Monofluorphosphorsäure bildet[11]). Näheres ist über diese Reaktion, die nach dem Schema

$$H_3PO_4 + HF \rightleftarrows H_2PO_3F + H_2O$$

verläuft, nicht bekannt geworden.

Ich versuchte zuerst, Aufschlüsse über die Abhängigkeit der Monofluorphosphorsäure-Bildung von der Konzentration des anwesenden Wassers zu erhalten. Dazu war es notwendig, auf gleichbleibende Mengen von Phosphorsäure und Flußsäure steigende Mengen von Wasser einwirken zu lassen.

Bei den hierzu angestellten Versuchen ging ich jeweils von gleichen Mengen 100 proz. Orthophosphorsäure (ca. 4,25 g) und 41 proz. Flußsäure (ca. 0,402 g) aus und mischte sie mit wechselnden Wassermengen. Die Gemische wurden bis zur Einstellung des Gleichgewichts einige Stunden in einem Platintiegel bei 20° aufbewahrt und dann mit gekühlter Alkalilauge neutralisiert. Hierdurch wurden die im Gleichgewichts-Zustand vorhandenen Säuren durch Salzbildung fixiert und so an weiterer Umsetzung gehindert[12]); zudem fand in neutraler oder schwach alkalischer Lösung während kürzerer Zeiträume keine merkliche Hydrolyse des $[PO_3F]''$-

[11]) B. 62, 1084 (1929).
[12]) B. 62, 1084 (1929).

Ions statt. Aus dieser Lösung fiel beim tropfenweisen Zusetzen verdünnter Silbernitrat-Lösung nur Silber-orthophosphat aus, während keine Fällung von Silber-monofluorphosphat eintrat. Das abfiltrierte Silber-orthophosphat wurde in Salpetersäure gelöst, aus dieser Lösung das überschüssige Silber mit Natriumchlorid ausgefällt, und das entstandene Silberchlorid abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure auf bekannte Weise als Magnesium-ammonium-phosphat ausgefällt. Das zur Wägung gebrachte Magnesium-pyrophosphat ergab den Wert für die bei der Reaktion erhalten gebliebene Phosphorsäure-Menge. Hieraus konnte die Zusammensetzung des Säure-Gemisches nach der Einstellung des Gleichgewichts errechnet werden.

Die Tabelle I gibt die molekularen Konzentrationen der Ausgangsstoffe (H_3PO_4, HF und H_2O) zu Beginn eines jeden Versuches, die molekularen Konzentrationen der im Gleichgewicht vorhandenen Stoffe (H_3PO_4, H_2PO_3F, HF und H_2O), sowie den Gehalt der Ausgangslösung an Phosphorsäure in Gewichts-Prozenten wieder. Der Gleichgewichts-Quotient K wurde nach

$$K = \frac{[H_2PO_3F]\ [H_2O]}{[H_3PO_4]\ [HF]}$$

berechnet.

Tabelle I:

Versuch Nr.	Anfangs-Konzentration in Mol			% Gehalt an H_3PO_4 zu Anfang	Gleichgewichts-Konzentration in Mol				Quotient K
	H_3PO_4	HF	H_2O		H_3PO_4	H_2PO_3F	HF	H_2O	
1	1	0,189	0,279	91,75	0,838	0,162	0,027	0,442	3,17
2	1	0,189	1,015	81,61	0,887	0,113	0,076	1,129	1,89
3	1	0,190	1,642	74,60	0,930	0,076	0,120	1,712	1,07
4	1	0,191	1,928	71,78	0,943	0,057	0,134	1,985	0,90
5	1	0,190	2,442	67,23	0,965	0,035	0,154	2,478	0,59
6	1	0,188	3,039	62,62	0,976	0,024	0,160	2,991	0,45
7	1	0,191	3,507	59,41	0,980	0,020	0,171	3,527	0,41
8	1	0,192	3,900	56,95	0,983	0,017	0,175	3,916	0,38
9	1	0,188	3,957	56,65	0,987	0,013	0,174	3,970	0,31
10	1	0,186	6,608	44,40	0,991	0,009	0,176	6,617	0,35
11	1	0,182	13,939	27,34	0,996	0,004	0,178	13,943	0,31

Die für diese Versuche verwendete 100 proz. Phosphorsäure war durch Erhitzen einer verdünnten Säure auf höhere Temperatur dargestellt worden. Eine 100proz. Säure kann aber nicht ohne weiteres als chemisch definierte Verbindung gelten. Bei der Darstellung derart konzentrierter Phosphorsäure hätte auch in geringem Maße Pyrophosphorsäure entstanden sein können. Diese Säure hätte die erhaltenen Resultate durch störende Einflüsse fälschen können, ohne daß sie, bei Anwesenheit einer entsprechenden Menge freien Wassers im Präparat, analytisch festzustellen gewesen wäre.

Diese Bedenken wurden durch die Ergebnisse einer zweiten Versuchs-Reihe widerlegt.

Die in der Tabelle II enthaltenen Daten und Resultate geben die Versuchs-Ergebnisse wieder, welche bei der Anwendung einer nur auf einem Gehalt von 90% H_3PO_4 konzentrierten Orthophosphorsäure erzielt wurden. Ich ging von ca. 4,05 g dieser Säure und von ca. 0,402 g der 41 proz. Flußsäure aus und variierte wiederum die hinzugefügten Wasser-Mengen, wie überhaupt diese Versuchs-Ausführung der ersten vollkommen glich.

Tabelle II:

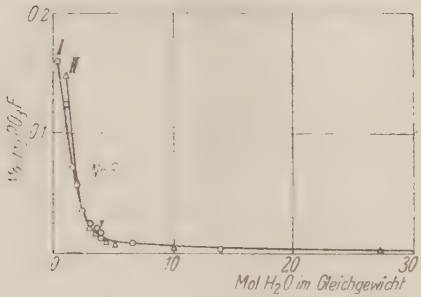
Versuch Nr.	Anfangs-Konzentration in Mol			% Gehalt an H_3PO_4 zu Anfang	Gleichgewichts-Konzentration in Mol				Quotient K
	H_3PO_4	HF	H_2O		H_3PO_4	H_2PO_3F	HF	H_2O	
12	1	0,220	0,926	82,30	0,853	0,147	0,072	1,073	2,56
13	1	0,223	1,917	71,54	0,942	0,058	0,164	1,976	0,75
14	1	0,221	2,941	63,07	0,978	0,022	0,199	2,963	0,33
15	1	0,220	3,466	59,46	0,983	0,017	0,203	3,483	0,30
16	1	0,218	4,335	54,32	0,990	0,010	0,207	4,345	0,22
17	1	0,219	5,116	50,38	0,992	0,008	0,211	5,124	0,20
18	1	0,218	10,020	34,65	0,995	0,005	0,213	10,025	0,22
19	1	0,216	27,148	16,58	0,997	0,003	0,212	27,152	(0,43)

Deutlicher wird die prinzipielle Uebereinstimmung der Resultate beider Versuchs-Reihen und die Abhängigkeit der Monofluorphosphorsäure-Bildung von der Wasser-Konzentration, wenn man die Versuchs-Ergebnisse als Schaulinien in ein Koordinatensystem einträgt.

In Fig. I wurden auf der Abszisse die molekularen Wasser-Konzentrationen, auf der Ordinate die Mole Mono-

fluorphosphorsäure aufgezeichnet, die bei den einzelnen Versuchen im Gleichgewichts-Zustand vorhanden waren.

Figur 1.



In diesem Diagramm sind die Nummern der Schaulinien mit den Nummern der Versuchs-Reihen identisch.

Der Verlauf der beiden Kurven zeigt, daß in konzentrierten Lösungen schon mit kleinen Erhöhungen der Wasser-Konzentration die Bildung von Monofluorphosphorsäure stark abnimmt, während von einer bestimmten Wasser-Konzentration an diese Abnahme nur noch allmählich erfolgt. Diese Konzentration ist erreicht, wenn das Gemisch bei Versuchsbeginn etwa 60% Phosphorsäure enthält, was annähernd im Versuch Nr. 8 der Fall ist. In gleichem Maße, wie die Monofluorphosphorsäure-Bildung zurückgeht, nehmen natürlich auch die Werte für den Gleichgewichts-Quotienten ab. Die K-Werte fallen anfänglich sehr stark, werden aber schließlich vom Versuch Nr. 8 an konstant. Diese Konstanz ist vollkommen ausreichend, wenn man folgendes in Betracht zieht.

Bei den letzten Versuchen beider Reihen tritt nur eine sehr geringe Menge, nämlich 1% und weniger, der angewandten Phosphorsäure in Reaktion. Deshalb spielen die unvermeidlichen, analytischen Fehler bei Berechnung des Gleich-

gewichts-Quotienten dieser Versuche eine ausschlaggebende Rolle. Würde ein Analysen-Fehler von 0,2% den Wert für die gefundene Phosphorsäure fälschen, so würde sich beispielsweise der K-Wert des Versuches Nr. 10 nur um 0,07, der K-Wert des Versuches Nr. 19 hingegen um 0,15 ändern. Daß eine Umsetzung derartig geringer Phosphorsäure-Mengen zu Monofluorphosphorsäure überhaupt stattfand, konnte qualitativ mit Sicherheit festgestellt werden. Eine solche Reaktion konnte auch noch bei Anwesenheit von etwa 50 Mol. Wasser einwandfrei nachgewiesen werden. Eine quantitative Bestimmung war in diesem Falle natürlich sinnlos.

Die Versuche ergaben also, daß der Einfluß des Wassers auf die Lage des Gleichgewichts bei hohen Phosphorsäure-Konzentrationen übermäßig groß ist, daß er mit steigender Konzentration abnimmt, und daß er schließlich von einer bestimmten Konzentration an, nämlich bei einem Anfangs-Gehalt von 60% Phosphorsäure, dem Massenwirkungs-Gesetz folgt.

II. Der Einfluß steigender Flußsäure-Mengen auf die Lage des Gleichgewichts.

Nachdem ich die Bedeutung der Wasser-Konzentration untersucht hatte, studierte ich nunmehr den Einfluß steigender Mengen von reinem Fluorwasserstoff auf gleichbleibende Mengen von Phosphorsäure und Wasser. Es konnten jedoch einwandfreie Versuche, wegen der Schwierigkeit wechselnde Mengen reinen Fluorwasserstoffs zu messen und quantitativ im Reaktions-Gemisch in Erscheinung treten zu lassen, nicht durchgeführt werden.

Deshalb führte ich die Studien nicht weiter fort, sondern verwandte eine 41 proz. Flußsäure und ließ steigende Mengen dieser Säure mit 100 proz. Phosphorsäure reagieren. Allerdings erhöhte sich mit der Konzentration des Fluorwasserstoffs auch die Wasser-Konzentration.

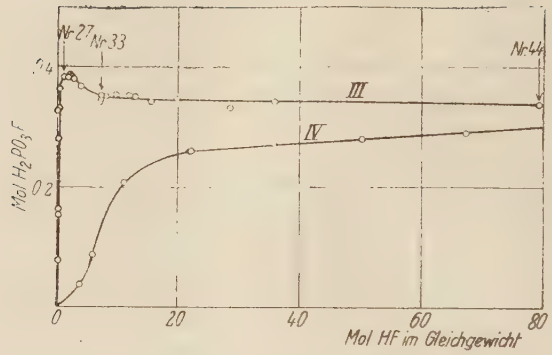
Die Tabelle III gibt die Versuchs-Daten und die K-Werte in gewohnter Form wieder.

Tabelle III:

Versuch Nr.	Anfangs-Konzentrationen in Mol			% Gehalt an H_3PO_4 zu Anfang	Gleichgewichts-Konzentrationen in Mol				Quotient K
	H_3PO_4	HF	H_2O		H_3PO_4	H_2PO_3F	HF	H_2O	
20	1	0,101	0,135	95,59	0,922	0,078	0,023	0,217	0,80
21	1	0,188	0,278	91,80	0,847	0,153	0,035	0,430	2,20
22	1	0,189	0,279	91,75	0,838	0,162	0,027	0,441	3,17
23	1	0,375	0,577	84,56	0,721	0,279	0,096	0,856	3,47
24	1	0,545	0,850	78,90	0,670	0,330	0,215	1,182	2,69
25	1	0,563	0,880	78,33	0,673	0,327	0,237	1,206	2,47
26	1	0,742	1,167	73,22	0,637	0,363	0,379	1,530	2,29
27	1	1,439	2,285	58,36	0,617	0,383	1,056	2,667	1,56
28	1	2,273	3,624	51,13	0,618	0,382	1,891	4,006	1,31
29	1	2,264	3,609	47,05	0,616	0,384	1,880	3,993	1,33
30	1	2,632	4,200	43,31	0,617	0,383	2,249	4,582	1,26
31	1	2,650	4,230	43,14	0,621	0,379	2,272	4,608	1,24
32	1	4,249	6,795	32,09	0,633	0,367	3,881	7,162	1,07
33	1	7,324	11,730	21,50	0,658	0,342	6,982	12,072	0,90
34	1	7,350	11,771	21,45	0,655	0,345	7,005	12,116	0,91
35	1	7,593	12,162	20,90	0,650	0,350	7,242	12,512	0,93
36	1	8,379	13,423	19,32	0,651	0,349	8,029	13,771	0,92
37	1	9,861	15,801	16,90	0,646	0,354	9,507	16,153	0,93
38	1	12,266	19,663	14,05	0,648	0,352	11,914	20,014	0,91
39	1	13,191	21,146	13,20	0,648	0,352	12,839	21,500	0,91
40	1	15,796	25,327	11,26	0,658	0,342	15,454	23,669	0,86
41	1	20,110	32,252	9,07	0,654	0,346	19,765	32,598	0,87
42	1	28,845	46,272	6,50	0,668	0,332	28,515	46,607	0,81
43	1	36,170	58,027	5,25	0,658	0,342	35,828	58,366	0,85
44	1	79,610	127,75	2,46	0,665	0,335	79,274	128,08	0,81
45	1	153,67	246,62	1,29	0,664	0,336	153,39	247,03	0,89
46	1	344,03	552,15	0,58	0,671	0,329	343,74	552,52	0,79

Das folgende Diagramm (Fig. II, Kurve III) veranschaulicht die Abhängigkeit der Monofluorphosphorsäure-Bildung von der Fluorwasserstoff-Konzentration, wobei aber nochmals betont sein mag, daß mit zunehmenden Fluorwasserstoff-Mengen auch die Wasser-Konzentrationen steigen.

Figur II:



Die Ergebnisse dieser Versuchs-Reihe sind recht interessant und unerwartet.

Der Verlauf der Kurve III zeigt, daß eine Erhöhung der Fluorwasserstoff-Konzentration zunächst eine starke Erhöhung der Monofluorphosphorsäure-Bildung zur Folge hat. Die Kurve und damit die Monofluorphosphorsäure-Bildung erreicht sehr bald ein Maximum, und weitere Erhöhungen der Fluorwasserstoff-Konzentration lassen die Kurve schwach abklingen. Schließlich verläuft sie fast parallel zur Abszisse. Werden weitere größere Flußsäure-Mengen hinzugefügt, so wird am Verlauf der Kurve nichts mehr geändert.

Betrachten wir die zu dieser Versuchs-Reihe gehörenden Werte für den Gleichgewichts-Quotienten K, so sind analoge Verhältnisse zu erkennen, und die schließliche Konstanz dieser Werte zeigt, daß die Gleichgewichts-Reaktion nunmehr dem Massenwirkungs-Gesetz folgt.

Zwei Kontroll-Versuchs-Reihen mit anderen 100 proz. Phosphorsäuren verschiedener Herkunft bestätigten die erhaltenen Resultate; ich führe sie daher nicht mehr besonders auf.

Der Versuch Nr. 27 zeigt die ungefähren Konzentrationen, bei welchen das Maximum an Monofluorphosphorsäure gebildet wird. Das Anfangs-Gemisch bestand in diesem Falle

etwa zu 60% aus Phosphorsäure. Einer weiteren Verminderung des Phosphorsäure-Gehaltes folgte eine geringe Abnahme der Monofluorphosphorsäure-Bildung, und von Versuch Nr. 33 an gehorcht die Reaktion zwischen Phosphorsäure und Flußsäure dem Massenwirkungs-Gesetz.

Enthält das Gemisch bei Versuchsbeginn etwa 60% Phosphorsäure, so ist demnach ein deutlicher Wendepunkt in der Reaktionsweise der Phosphorsäure zu erkennen. Auch die Versuchsreihen I und II (Versuch Nr. 8) zeigten bei einer Verminderung des Phosphorsäure-Anteils unter 60% gleiche Aenderungen in der Wirkungsweise der Phosphorsäure.

Diese Uebereinstimmungen können nicht rein zufällig sein. Es liegt die Vermutung nahe, daß zwei verschiedene Formen der Phosphorsäure bei meinen Versuchen mit Flußsäure reagieren. Die eine Form ist nur in konzentrierter Phosphorsäure vorhanden und geht mit zunehmender Verdünnung allmählich in die andere Form über. Bezüglich der Konstitution dieser beiden Säureformen können aus den angestellten Versuchen keine Schlüsse gezogen werden. Jedoch erscheint die Annahme durchaus naheliegend, daß in konzentrierter Phosphorsäure die neutralen, undissoziierten Moleküle dieser Säure reagieren, während in verdünnter Lösung Phosphorsäure-Ionen vorliegen.

W. Lange[13]) nahm schon früher an, daß die Monofluorphosphorsäure-Bildung auf einer Reaktion undissoziierter Moleküle beruht, während Ionen überhaupt nicht reagieren können. Bei den wenigen unter Verwendung großer Anfangs-Mengen von Wasser angestellten Versuchen wurden damals die geringen Abnahmen der angewandten Phosphorsäure-Mengen um 0,36% irrtümlicherweise auf Versuchsfehler zurückgeführt. Unter Benutzung der neuen Ergebnisse können nunmehr folgende Annahmen gemacht werden.

In konzentrierten Lösungen von Phosphorsäure und Flußsäure reagieren die neutralen, undissoziierten Phosphorsäure-Moleküle mit Fluorwasserstoff unter Bildung von Monofluorphosphorsäure nach

[13]) B. 62, 1884 (1929).

$$HO_3P \cdot OH_2 + HF \rightleftarrows HO_3P \cdot FH + OH_2.$$

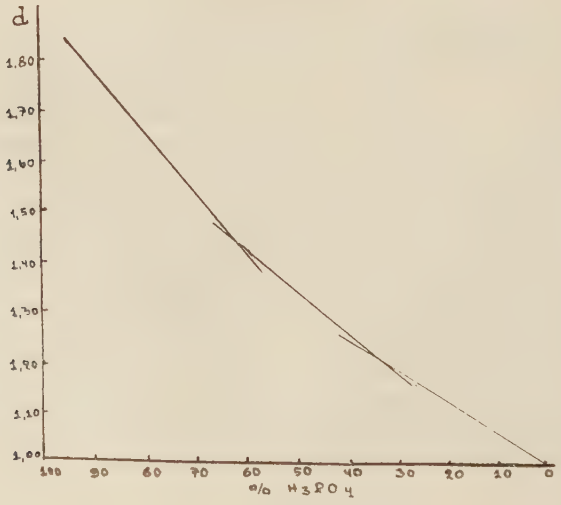
Diese von W. Lange gewählte Schreibweise soll die Fähigkeit der undissoziierten Phosphorsäure-Moleküle, Wasser gegen Fluorwasserstoff auszutauschen, zum Ausdruck bringen, wobei für die Phosphorsäure- und Monofluorphosphorsäure-Moleküle eine Konstitution angenommen wird, die einen Austausch von Wasser gegen Fluorwasserstoff gestattet.

Da nun die Anzahl dieser neutralen, undissoziierten Phosphorsäure-Moleküle unbekannt ist und zudem durch Erhöhung der Wasser-Konzentration abnimmt, so folgt die Gleichgewichts-Reaktion bei Anwendung konzentrierterer Säure scheinbar keiner Gesetzmäßigkeit.

Mit zunehmender Wasser-Konzentration gehen die undissoziierten Phosphorsäure-Moleküle in einen anderen Zustand über, vielleicht in den ionisierten. Bei einem Anfangs-Gehalt des Gemisches von 60 % Phosphorsäure und weniger ist die zweite Form in überwiegender Menge vorhanden, und die Gleichgewichts-Reaktion folgt nunmehr auch sichtbar dem Massenwirkungs-Gesetz.

Diese Aenderung in der Reaktionsweise der Phosphorsäure weckt Interesse für die Frage, ob auch bei physika-

Figur III.



lischen Eigenschaften der Phosphorsäure auffallende Aenderungen mit steigendem Wasser-Gehalt zu beobachten sind. Ich habe daher in Figur III den Zusammenhang zwischen dem Prozent-Gehalt und dem spez. Gewicht wässriger Phosphorsäure nach den im Abegg[14]) mitgeteilten Daten aufgezeichnet.

Die Kurve zeigt ebenfalls eine deutliche Richtungs-Aenderung, wenn die Konzentration der Phosphorsäure unter 60 % sinkt. Bei einem Phosphorsäure-Gehalt von ca. 30 % ist eine weitere Aenderung im Kurvenverlauf zu beobachten, die auf eine neue Konstitutions-Aenderung hindeutet. Diese letztere macht sich ebenfalls in meinen Versuchen (Figur II) bemerkbar. Es besteht also unzweifelhaft ein Zusammenhang zwischen der Konzentration der Phosphorsäure, ihrer Reaktionsweise und dem spezifischen Gewicht.

Die Gleichgewichts-Verhältnisse könnten beeinflußt werden, wenn die Fluorierung der Phosphorsäure nicht bei dem ersten Fluorierungs-Produkt, der Monofluorphosphorsäure, halt macht, sondern auch noch das zweite Fluorierungs-Produkt, die Difluorphosphorsäure, gebildet wird:

$$H_3PO_4 \xrightarrow{HF} H_2PO_3F \xrightarrow{HF} HPO_2F_2.$$

Difluorphosphorsäure kann als schwerlösliches Salz durch Nitron-acetat zur Ausfällung gebracht werden[15]). Als ich meine Gleichgewichts-Gemische daraufhin mit Hilfe dieses Acetats untersuchte, konnte ich keine Ausfällung von Nitron-difluorphosphat, ($C_{20}H_{16}N_4 \cdot HPO_2F_2$), beobachten. Allerdings ist der Nachweis nicht empfindlich genug, um eine spurenweise Bildung der Difluorphosphorsäure anzeigen zu können. Doch würden Spuren bei der Auswertung meiner Resultate keine Rolle spielen.

III. Die Reaktionen zwischen Alkali-phosphat und Flußsäure.

Aus meinen Versuchen ging hervor, daß auch Phosphorsäure-Ionen mit Flußsäure unter Bildung von Monofluorphosphorsäure reagieren. Ich untersuchte jetzt, ob Alkali-phosphate bei der Einwirkung von Flußsäure ebenfalls Salze der Monofluorphosphorsäure bilden.

[14]) Abegg. Handb. d. anorg. Chem. III_3 440 (1907).
[15]) B. 60, 965 (1927); B. 61, 799 (1928); B. 62, 786 (1929).

Bei der Einwirkung von 41 proz. Flußsäure auf Monokalium phosphat, KH_2PO_4, konnte tatsächlich eine Umsetzung nach dem Schema

$$KH_2PO_4 + HF \rightleftarrows KHPO_3F + H_2O$$

beobachtet werden. Die Bildung des Salzes der Monofluorphosphorsäure erreichte bei Zugabe steigender Mengen von Flußsäure einen Grenzwert.

In der Tabelle IV sind die Anfangs- und Gleichgewichts-Konzentrationen der beteiligten Stoffe, sowie die Werte für den Gleichgewichts-Quotienten wiedergegeben.

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Anfangs-Konzentration in Mol			Gleichgewichts-Konzentration in Mol				Quotient K
	H_3PO_4	HF	H_2O	H_3PO_4	H_2PO_3F	HF	H_2O	
47	1	3,792	6,086	0,964	0,036	3,756	6,122	0,06
48	1	5,980	9,597	0,913	0,087	5,892	9,683	0,16
49	1	11,208	17,989	0,794	0,206	11,003	18,195	0,43
50	1	22,252	35,715	0,740	0,260	21,988	35,968	0,57
51	1	36,032	57,831	0,728	0,272	35,755	58,095	0,61
52	1	50,503	81,057	0,721	0,279	50,230	81,350	0,63
53	1	67,567	108,44	0,712	0,288	67,270	108,72	0,65
54	1	91,520	146,89	0,690	0,310	91,200	147,18	0,73
55	1	132,56	212,76	0,693	0,307	132,25	213,06	0,71
56	1	325,01	521,61	0,695	0,305	324,63	521,81	0,71

Der Verlauf der Kurve, welche die Abhängigkeit der Monofluorphosphat-Ionen-Konzentration von der Fluorwasserstoff-Konzentration (Schaulinie IV der Figur II) wiedergibt, zeigt im Vergleich zum Verlauf der Schaulinie III (Figur II), die bei Anwendung freier Phosphorsäure ermittelt wurde, größere Regelmäßigkeit. Mit zunehmenden Flußsäure-Mengen wächst auch die $[PO_3F]$-Konzentration, ohne daß ein plötzliches Ansteigen oder gar ein Fallen nach Erreichung eines Maximums (siehe Kurve III der Figur II) zu beobachten ist. Schließlich bleibt die $[PO_3F]$-Konzentration konstant und wird durch vermehrte Flußsäure-Zugabe nicht mehr verändert. Die nunmehr erhaltenen Gleichgewichts-Quotienten (0,73) liegen in der Nähe der K-Werte, welche in der Tabelle III im gleichen Versuchsabschnitt erhalten wurden (0,90).

IV. Versuche über Möglichkeiten der Monofluorphosphorsäure-Bildung.

Monofluorphosphorsäure bildet sich aus Phosphorsäure oder Alkali-phosphaten und Flußsäure. Ich versuchte nunmehr festzustellen, an welche Bedingungen überhaupt die Möglichkeit der Monofluorphosphorsäure-Bildung gebunden ist.

Wurde eine Lösung von Kaliumfluorid in Wasser nach dem Eintragen von Monokaliumphosphat mehrere Stunden aufbewahrt, so waren nach der von mir angewandten Analysen-Methode 100,2% des ursprünglich vorhandenen Phosphats bestehen geblieben. Es hatte also keine Reaktion stattgefunden (Versuch Nr. 58). Der folgende Versuch bestätigte diese Feststellung. Die zugesetzten Wasser-Mengen wurden dadurch verringert, daß ich ein breiförmiges, homogenes Gemisch von Monokaliumphosphat und Kaliumfluorid nach dem Aufbewahren über Nacht analysierte (Versuch Nr. 59).

In neutraler Lösung tritt also keine Reaktion zwischen Phosphat- und Fluorid-Ionen ein. Deshalb arbeitete ich nunmehr in einem alkalischen Medium.

Auch hier konnte keinerlei Reaktion festgestellt werden. Es wurde konzentrierte Phosphorsäure durch Kalilauge neutralisiert, hierin Kaliumfluorid aufgelöst, und bis zur Rötung von Phenolphtalein weitere Lauge hinzugefügt, also in schwach alkalischer Lösung gearbeitet (Versuch Nr. 60), oder Monokaliumphosphat mit krist. Kaliumfluorid in 20proz. Lauge zu einem Brei verrührt (Versuch Nr. 61).

In alkalischem oder neutralem Medium findet also keine Umsetzung zwischen Phosphat- und Fluorid-Ionen statt. Alle Versuchs-Ergebnisse weisen darauf hin, daß eine bestimmte Wasserstoffionen-Konzentration vorhanden sein muß, damit überhaupt eine Reaktion erfolgt. Die Feststellung der Zusammenhänge zwischen der Wasserstoffionen-Konzentration und der Monofluorphosphorsäure-Bildung wäre von einigem Interesse.

Erwähnen möchte ich noch, daß auch $[P_2O_7]''''$-Ionen mit Flußsäure reagieren. Wurde eine Lösung von Natriumpyro-

phosphat in 41 proz. Flußsäure nach einstündigem Aufbewahren untersucht, so konnte ich eine Bildung von Monofluorphosphat feststellen. 24% des ursprünglich vorhandenen Phosphats hatten sich an der Reaktion beteiligt (Versuch Nr. 62). Allerdings kann ich nicht entscheiden, ob tatsächlich die $[P_2O_7]''''$-Ionen mit Flußsäure reagieren, oder ob erst nach vorhergehender Hydrolyse die entstandenen Phosphat-Ionen sich mit Flußsäure umsetzen.

V. Reaktionskinetik.

Weitere Versuche sollten einen Einblick in den zeitlichen Verlauf der zwischen Orthophosphorsäure und Flußsäure nach dem Schema

$$H_3PO_4 + HF \rightleftarrows H_2PO_3F + H_2O$$

ablaufenden Gleichgewichts-Reaktion gewähren. Sie sollten die Frage beantworten, ob die nach dieser Gleichung als bimolekulare Reaktion aufzufassende Umsetzung tatsächlich in der angenommenen Weise verläuft.

Zunächst wurden jeweils Gemische von Phosphorsäure und Flußsäure gleicher Zusammensetzung nach wechselnden Reaktionszeiten auf den nunmehrigen Gehalt an Phosphorsäure analysiert. Hieraus wurde die Zusammensetzung des Säure-Gemisches für diese Zeitpunkte berechnet.

Gemische von 3,6856g einer 97,6 proz. Orthophosphorsäure und 0,7724 g einer 73,2 proz. Flußsäure brachte ich in einem verschließbaren Platinkännchen miteinander in Reaktion. Nach jeweils veränderten Reaktions-Zeiten wurde die Umsetzung durch Eingießen der Gesamtlösung in 20 proz. Kalilauge unterbrochen. Nach Erhöhung des Gesamtvolumens auf 500 ccm und Entnahme von 100 ccm dieser Lösung führte ich die Analyse der Flüssigkeits-Menge zur Bestimmung der verbliebenen Phosphorsäure durch.

Als günstigste Versuchs-Temperatur wurde die Temperatur von 20° ermittelt. Bei niedrigeren Temperaturen, etwa bei 0°, kristallisierte die Phosphorsäure aus; bei höheren Temperaturen verdampfte die Flußsäure bereits erheblich.

Die für jeden Versuch verwendeten Orthophosphorsäure- und Flußsäure-Mengen wurden mittels geeichten Pipetten in das Platinkännchen gebracht. Die Ausgangs-Mengen an

Phosphorsäure wurden durch Wägung kontrolliert. Sie wichen nur unerheblich voneinander ab, so daß der in der Tabelle V angegebene Wert einen Mittelwert darstellt, der mit den tatsächlich verwendeten Phosphorsäure-Ausgangs-Mengen als identisch betrachtet werden kann.

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeits-Koeffizienten wurden die in folgendem abgeleiteten Formeln benutzt, welche einer von O. Knoblauch[16]) über die Geschwindigkeit der Esterbildung und Esterzersetzung verfaßten Arbeit entnommen sind. Auch hier handelte es sich um eine im Prinzip gleiche Reaktion, bei welcher ein entstehendes Produkt schon bei Reaktions-Beginn anwesend war.

Bei der von mir untersuchten Reaktion

$$H_3PO_4 + HF \rightleftarrows H_2PO_3F + H_2O$$

war schon bei Versuchs-Anfang Wasser vorhanden. Bezeichnen wir die molaren Konzentrationen der Ausgangsstoffe mit a (H_3PO_4), b (HF) und c (H_2O), und sei x die nach der Zeit t gebildete Mol-Menge an Monofluorphosphorsäure bezw. Wasser, so lautet die Differentialgleichung für x

$$dx/dt = k(a-x)(b-x) - k'(c+x)x.$$

Darin ist mit k der Koeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne des Reaktions-Verlaufes unserer Gleichung von links nach rechts, mit k' der Koeffizient der Gegenreaktion bezeichnet.

Führt man folgende Vereinfachungen ein:

$$\Sigma_1 = ka + kb + k'c$$

$$\text{und } Q_1 = \sqrt{(ka + kb + k'c)^2 - 4k(k-k')ab},$$

so hat die Differentialgleichung folgendes Aussehen:

$$dt = \frac{dx \cdot 2(k-k')}{Q_1}\left(\frac{1}{2(k-k')x - \Sigma_1 - Q_1} \quad \frac{1}{2(k-k')x - \Sigma_1 - Q_1}\right)$$

Ihr Integral für $x = 0$, $t = 0$ lautet:

$$t = \frac{1}{Q_1} \ln \frac{\Sigma_1 + Q_1 - 2(k-k')x}{\Sigma_1 - Q_1 - 2(k-k')x} \quad \frac{\Sigma_1 - Q_1}{\Sigma_1 + Q_1}$$

[16]) O. Knoblauch, Z. phys. Ch. 22, 268 (1897).

Für die Konstante k wird das Verhältnis

$$\frac{k}{k'} = g$$

eingeführt. Ferner werden folgende Abkürzungen benutzt:

$$\sigma = \frac{\Sigma_1}{k'} = ga + gb + c$$

$$q = \frac{Q_1}{k'} = \sqrt{(ga+gb+c)^2 - 4g(g-1)ab}.$$

Dann nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$tk'q = \ln \frac{\sigma+q-2(g-1)x}{\sigma-q-2(g-1)x} \cdot \frac{\sigma-q}{\sigma+q} \qquad (I)$$

Sie enthält die Unbekannten g und k'. Bei einem bestimmten Wert für x, der mit ε bezeichnet werde, ist die Reaktion jedoch beendet und damit

$$\frac{dx}{dt} = 0.$$

Dann folgt aus der Differentialgleichung

$$k\,(a-\varepsilon)\,(b-\varepsilon) - k'\,(c+\varepsilon) = 0$$

oder

$$g = \frac{(c+\varepsilon)\,\varepsilon}{(a-\varepsilon)\,(b-\varepsilon)}. \qquad (II)$$

Mit Hilfe der Gleichungen I und II können die Größen k' und g und damit auch die Geschwindigkeits-Konstanten berechnet werden.

Während ich bei den bereits besprochenen Versuchen die Reaktion nach bestimmten Zeiten unterbrach und das Gesamtgemisch der Analyse unterzog, — jedes untersuchte Gemisch wurde also neu angesetzt —, wurden jetzt von ein und derselben Ausgangs-Mischung nach bestimmten Zeiten nur Proben entnommen und analysiert. Selbstverständlich konnten die Versuche so genauer durchgeführt werden. Während die Temperatur bei den ersten Versuchen mit Hilfe eines Wasser-Bades konstant gehalten wurde, verwendete ich nunmehr ein Schwefelsäure-Bad. Dadurch wurden weitere Fehlerquellen ausgeschlossen.

Demzufolge zeigen die k-Werte der folgenden Tabelle V größere Abweichungen als die nach der neuen Methode bestimmten k-Werte der Tabelle VI. Aber auch die Tabelle VI

läßt einen geringen Gang der Werte für den Koeffizienten der Reaktions-Geschwindigkeit erkennen. Diese Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß durch die beim Mischen der Säuren auftretende Wärmetönung eine Temperatur-Konstanz nicht ganz zu erreichen ist.

Tabelle V.

Versuch Nr.	t in sec.	Konzentrationen in Mol				K
		(a−x) H_3PO_4	(b x) HF	x H_2PO_3F	(c+x) H_2O	
	0	1	0,770	0	0,444	
63	60	0,883	0,653	0,118	0,562	0,0030
64	179	0,737	0,507	0,263	0,707	0,0030
65	247	0,692	0,462	0,308	0,752	0,0030
66	299	0,680	0,450	0,320	0,764	0,0025
67	360	0,664	0,434	0,336	0,780	0,0023
68	424	0,672	0,442	0,328	0,772	0,0019
69	479	0,658	0,428	0,342	0,787	0,0018
70	482,5	0,647	0,417	0,353	0,798	0,0019
71	540	0,629	0,399	0,371	0,816	0,0019
72	541	0,627	0,396	0,374	0,818	0,0020
73	602	0,599	0,368	0,402	0,846	0,0022
74	723	0,585	0,354	0,415	0,859	0,0020
75	960	0,561	0,331	0,439	0,884	0,0019
76	1200,5	0,544	0,314	0,456	0,900	0,0020
77	∞	0,550	0,319	0,450	0,895	

Bei den neuen Versuchen ging ich von 4,24 g einer 100-proz. Phosphorsäure und 1,16 g einer 41 proz. Flußsäure aus. Die beiden Säuren befanden sich in einem Platintiegel, welcher auf 20° gehalten wurde. Nach bestimmten Zeiten entnahm ich Proben des Säure-Gemisches. Sie wurden in gewogene Erlenmeyer-Kölbchen, die eine zur Neutralisation ausreichende Menge von Alkalilauge enthielten, eingetragen. In jeder so erhaltenen Lösung bestimmte ich die bestehengebliebene Phosphorsäure-Menge, woraus die Zusammensetzung des Säure-Gemisches für die einzelnen Zeitpunkte berechnet werden konnte (Versuch Nr. 78).

Die Tabelle VI gibt diese Zusammensetzungen und die Werte für den Koeffizienten der Reaktions-Geschwindigkeit wieder.

Tabelle VI.

t in sec.	Konzentrationen in Mol				K
	(a—x) H_3PO_4	(b—x) HF	x H_2PO_3F	(c+x) H_2O	
0	1	0,546	0	0,852	
146	0,887	0,433	0,112	0,964	0,0018
209,5	0,859	0,405	0,141	0,992	0,0017
310,5	0,821	0,367	0,179	1,031	0,0016
592	0,754	0,300	0,246	1,097	0,0015
906	0,712	0,258	0,287	1,139	0,0015
1409	0,685	0,231	0,315	1,167	0,0016
∞	0,673	0,219	0,327	1,178	

Bei den mehrmals wiederholten Versuchen gelang die Einhaltung der Versuchs-Temperatur nicht immer befriedigend, so daß in einigen Fällen die Temperatur des Gemisches zu Beginn der Reaktion über 20° lag.

In diesen Fällen betrug die Geschwindigkeits-Konstante bis zu 0,0027 und sank dann während des Versuchs mit der Abkühlung des Reaktions-Gemisches.

B. Ueber die fluorphosphorige Säure.

Die Bildung von fluorphosphoriger Säure wurde von Berthelot[17]) im Jahre 1885 erwähnt. Er nahm an, daß Phosphortrifluorid im alkalischen Medium nicht restlos gemäß der Gleichung

$$PF_3 + 5NaOH = 3NaF + Na_2HPO_3 + 2H_2O$$

in Natriumfluorid und sekundäres Natriumphosphit gespalten wird[18]). Vielmehr soll sich bei dieser Reaktion fluorphos-

[17]) Ann. Chim. Phys. 6, (6) 358 (1885); C. r. 100, 81 (1885).
[18]) J. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim. 46, 350 (1927).

phorige Säure bilden, womit Berthelot die Abweichungen erklärt, die sich für ihn bei der Titration des Reaktions-Produktes ergaben. Die Titration wurde unter Verwendung der damals von Joly[19]) neu eingeführten Indikatoren Methylorange und Phenolphtalein durchgeführt.

Auch Moissan[20]) erwähnt unter Berufung auf Berthelot die Bildung von fluorphosphoriger Säure, deren Entstehung in alkalischer Lösung seiner Ansicht nach bei einer Fluor- und Phosphor-Bestimmung im Phosphortrifluorid nicht übersehen werden darf.

Diese im Gmelin-Kraut[21]) wiedergegebenen Angaben, die also auf Grund der Berthelotschen Versuche die Existenz einer fluorphosphorigen Säure (HPF_4) oder eines Oxyds ($P_2O_2F_2$) annehmen, sind bisher noch nicht nachgeprüft worden. Es war jedoch von Interesse, festzustellen, ob eine fluorphosphorige Säure, $H[PF_4]$, falls sie wirklich besteht, in ihren Eigenschaften vielleicht an die Perchlorsäure erinnert.

Bei der Reproduzierung der Berthelotschen Versuche ließ ich auf ein in einer Gasbürette über Quecksilber befindliches gemessenes Volumen reinen Phosphortrifluorid-Gases ein bekanntes Volumen 1—n. Natronlauge einwirken. Die nicht zur Neutralisation der entstandenen Säuren verbrauchte Natronlauge wurde in einer Platinschale mit Salzsäure gegen Phenolphtalein zurücktitriert.

Würde diese Reaktion zu einer Bildung von fluorphosphoriger Säure führen, so könnte der Vorgang durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$2PF_3 + 5NaOH = NaPF_4 + Na_2HPO_3 + 2NaF + 2H_2O$$

oder $$2PF_3 + 5NaOH = Na_3PF_6 + Na_2HPO_3 + 2H_2O.$$

Pro Mol Phosphortrifluorid müßten dann 2500 ccm 1—n. Natronlauge verbraucht werden.

Wäre eine vollständige Hydrolyse des Phosphortrifluorids nach

$$PF_3 + 5NaOH = 3NaF + Na_2HPO_3 + 2H_2O$$

---

[19]) Joly, C. r. 100, 55 (1885).
[20]) Ann. Chim. Phys. 6, (6) 434 (1885); C. r. 100, 273 (1885).
[21]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. L_3 Seite 300 (1911).

eingetreten, so müßte der Wert für die verbrauchte Natronlauge doppelt so groß sein, also 5000 ccm betragen.

Durch den Versuch wurde ein Verbrauch an Natronlauge ermittelt, der eine vollständige Spaltung des Phosphortrifluorids in Phosphit und Fluorid anzeigt. Bei der alkalischen Hydrolyse des Phosphortrifluorids ist also kein Hinweis auf eine Bildung von fluorphosphoriger Säure wahrzunehmen.

Diese rein negative Feststellung veranlaßte mich zu Versuchen, Salze der fluorphosphorigen Säure auf einem anderen Wege darzustellen.

Ein lebhafter Strom von Phosphortrifluorid wurde über erhitztes, wasserfreies Kaliumfluorid geleitet. Die Hauptschwierigkeit lag bei meinen Versuchen darin, ein geeignetes Material für die Gefäße zu finden, in denen die Umsetzung des Phosphortrifluorids mit Kaliumfluorid vorgenommen werden konnte. Messing und Kupfer hielten den Anforderungen nicht stand, und auch ein verwendetes Platingefäß wurde zerstört. Deshalb wurden die Umsetzungen in Graphitgefässen vorgenommen, die von außen nach Isolierung mit Asbest durch eine Drahtwicklung elektrisch geheizt wurden.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Das gereinigte Substanzen-Gemisch unterzog ich einer fraktionierten Kristallisation und isolierte so die an fluorphosphorigsaurem Kalium reichste Fraktion, welche die am leichtesten lösliche war. Sie war außerordentlich hygroskopisch und diente als Ausgangs-Substanz für die Analyse.

Zur Analyse des erhaltenen Reaktions-Gemisches wurde die Substanz mit Aetznatron unter Zugabe eines Oxydationsmittels im Silbertiegel geschmolzen, der in Wasser gelöste Schmelzkuchen neutralisiert und die Trennung von Fluor und Phosphor nach Treadwell und Koch[22]) durchgeführt. Das Kalium der Substanz bestimmte ich als Perchlorat. Auf qualitativem Wege wurde Silicium mit Sicherheit in der Analysen-Substanz nachgewiesen.

Silicium war als Kaliumsilicofluorid im Reaktions-Gemisch vorhanden. Seine Anwesenheit erklärt sich dadurch, daß Phosphortrifluorid beim Erhitzen in Gegenwart

[22]) Treadwell und Koch. Z. anal. Ch. 43, 469 (1904).

von Silicaten Siliciumtetrafluorid bildet, welches sich weiter mit Kaliumfluorid zu Kaliumsilicofluorid umsetzt. Das Silicium entstammte wahrscheinlich der isolierenden Asbestschicht.

Eine quantitative Silicium-Bestimmung war indessen nicht durchführbar, und so wurde der Silicium-Wert durch Ergänzung der gefundenen Kalium-, Fluor- und Phosphor-Prozentwerte auf 100% errechnet.

Nach den Analysen besteht die untersuchte Fraktion aus:

5,37% KPF_4, 76,94% KF und 17,69% K_2SiF_6
oder aus 9,64% K_3PF_6, 72,67% KF und 17,69% K_2SiF_6.

Die Frage, ob dem Kaliumsalz der fluorphosphorigen Säure die Formel KPF_4 oder K_3PF_6 zukommt, konnte aus den Analysen natürlich nicht entschieden werden.

Es gelang zwar die Isolierung einer sehr geringen Menge des reinen fluorphosphorigen Kaliums, aber diese Menge war zur Durchführung einer Kalium-, Phosphor- und Fluor-Bestimmung bei weitem nicht ausreichend. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch.

Große Bedeutung hatte die Frage, in welcher Form der Phosphor in dem Reaktions-Gemisch vorhanden war. Das Reaktions-Gemisch war wasserlöslich und zeigte niemals reduzierende Eigenschaften. Elementarer Phosphor konnte also nicht zugegen sein, ebenso nicht eine niedere Sauerstoffsäure des Phosphors. Alle angestellten Versuche ergaben, daß sich nur eine Fluorosäure des dreiwertigen Phosphors gebildet haben konnte.

Ein charakteristisches Salz der Säuren des Perchloratttypus ist das sehr schwer lösliche Nitronsalz[23]). Wenn die fluorphosphorige Säure auch diesem Typus angehörte, so müßte sie ebenfalls ein derartiges charakteristisches Salz liefern. Ich stellte nun aber fest, daß die fluorphosphorige Säure mit Nitron-acetat keine Fällung gibt.

Damit ist die Stellung der fluorphosphorigen Säure durch den Versuch dahin entschieden, daß sie nicht zu den Säuren des Perchlorattypus gerechnet werden darf.

---

[23]) B. 60, 962 (1927); B. 62, 786 (1929).
E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz. Ch. Ztg. 76, 426 (1924).
Z. anorg. Ch. 159, 197 (1927).
B. 54, 1620 (1921).
M. Busch. B. 38, 860 (1905).

Beschreibung der Versuche.

A. Die Bildung von Monofluorphosphorsäure aus Phosphorsäure und wäßriger Fluorwasserstoffsäure.

I. Der Einfluß steigender Wasser-Mengen auf die Lage des Gleichgewichts.

Um die Lage des Gleichgewichts bei Anwendung wechselnder Wasser-Mengen aber konstanter Phosphorsäure- und Flußsäure-Mengen zu prüfen, ging ich bei den in der nachfolgenden Tabelle VII aufgeführten Versuchen von einer 100,45 proz. Phosphorsäure, bei den in Tabelle VIII enthaltenen von einer 90,46 proz. Phosphorsäure aus. Die Phosphorsäure wurde dem Vorratsgefäß mit einer geeichten Pipette entnommen, wobei ich, um immer gleichbleibende Mengen der verwendeten Säure zu erhalten, auf gleiche Ablaufzeiten achtete. So brachte ich jeweils etwa 4,25 g der 100,45 proz. Säure bezw. 4,05 g der 90,46 proz. Säure in einen gewogenen Platintiegel, der dann mit einem gut schließenden Deckel versehen und abermals gewogen wurde. Nun fügte ich Wasser hinzu, und eine weitere Wägung des Platintiegels ergab das Gewicht der angewandten Wassermenge. Die Flußsäure-Zugabe erfolgte mittels einer geeichten Bernstein-Pipette, wobei auf langsames Abfließen der Säure bei gleichen Ablauf-Zeiten geachtet wurde. Auf diese Weise waren auch die angewandten Flußsäure-Mengen genügend konstant. Das nochmals gewogene Gemisch wurde mit einem Platin-Spatel gut durchgerührt, und eine erneute Wägung ergab den Wert für den durch Anhaften von Substanz am Spatel verursachten Substanz-Verlust.

Dieses Säure-Gemisch wurde 2 bis 3 Stunden bei 20° aufbewahrt, sodaß sich das Gleichgewicht einstellen konnte. Dann wurde der Gleichgewichts-Zustand durch Eingießen des Gemisches in verdünnte Kalilauge fixiert, die auf — 10° bis

— 15° abgekühlt worden war. Die Menge der Lauge wurde so berechnet, daß nach dem Eintragen des Reaktions-Gemisches die Lösung schwach alkalisch reagierte.

Bei tropfenweisem Zusatz von verdünnter Silbernitrat-Lösung zu der erhaltenen schwach alkalischen Flüssigkeit wurden die noch vorhandenen $[PO_4]'''$-Ionen quantitativ als Silberphosphat ausgefällt. Das Silberphosphat wurde in Salpetersäure gelöst, das Silber mit Natriumchlorid ausgefällt und das entstandene Silberchlorid abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure als Magnesium-ammonium-phosphat ausgefällt, welches abgesaugt und geglüht wurde. Aus dem zur Wägung gebrachten Magnesium-pyrophosphat ergab sich der Wert für die im Gleichgewicht frei vorhandene Phosphorsäure. Subtrahiert man diese Menge von der ursprünglich angewandten, so erhält man den Wert für die in Reaktion getretene Phosphorsäure.

Dieser Anteil der Phosphorsäure reagierte mit Flußsäure unter Bildung von Monofluorphosphorsäure, welche sich im Filtrat vom Silberphosphat-Niederschlag befand und in dieser Lösung auch nachgewiesen werden konnte. Wurde das Filtrat mit einem größeren Ueberschuß von Ammonium-molybdat gekocht, so wurde die gebildete Monofluorphosphorsäure zersetzt, und es entstand eine Phosphatfällung[24]). Diese Reaktion konnte einen einwandfreien Aufschluß darüber geben, daß auch bei den in den Tabellen VII und VIII enthaltenen Versuchen mit geringem Phosphorsäure-Umsatz die Bildung von Monofluorphosphorsäure tatsächlich stattfand.

Bei den meisten Versuchen wurden nur abgemessene Teile der alkalischen Lösung des Reaktions-Gemisches analysiert. Alle angeführten Versuchs-Ergebnisse sind jedoch auf ganze angewandte Ausgangs-Mengen, unter Berücksichtigung der durch die Benutzung des Spatels notwendig gewordenen Korrekturen, umgerechnet.

Um Fehlerquellen auszuschließen, bestimmte ich den Prozent-Gehalt der benutzten Phosphorsäuren auch über das Silberphosphat. Ich erhielt so Werte, die um 0,2% höher lagen als jene, die ich durch direkte Analyse ermittelte.

Bei beiden Versuchsreihen wurden die Gemische immer

---

[24]) B. 62, 1084 (1929).

abwechselnd 2 und 3 Stunden aufbewahrt, um zu kontrollieren, ob der Gleichgewichts-Zustand auch wirklich erreicht war. Die Reaktion war jedoch schon nach ca. 1 Stunde beendet.

Die Tabellen VII und VIII enthalten die Gewichte der Ausgangs-Substanzen, die Gewichte der angewandten Mengen an Phosphorsäure, Fluorwasserstoff und Wasser, sowie die Gewichte der gefundenen Magnesium-pyrophosphat-

Tabelle VII:

Versuch Nr.	Angewandt in g			Anfangs-Zusammensetzung in g		
	100,45% H_3PO_4	40,9% HF	H_2O	H_3PO_4	HF	H_2O
1	4,2507	0,4031		4,2698	0,1649	0,2191
2	4,2485	0,4033	0,5771	4,2676	0,1650	0,7963
3	4,2555	0,4054	1,0689	4,2746	0,1658	1,2894
4	4,2505	0,4063	1,2919	4,2696	0,1662	1,5129
5	4,2595	0,4054	1,6996	4,2787	0,1658	1,9200
6	4,2550	0,4017	2,1688	4,2742	0,1643	2,3871
7	4,2401	0,4053	2,5243	4,2592	0,1658	2,7447
8	4,1815	0,4021	2,7912	4,2003	0,1645	3,0100
9	4,2818	0,4024	2,9089	4,3011	0,1646	3,1274
10	4,2493	0,3951	4,9688	4,2685	0,1616	5,1831
11	4,2760	0,3904	11,0471	4,2953	0,1597	11,2585

Versuch Nr.	Erhalten g	Gleichgewichts-Zusammensetzung in g			
	$Mg_2P_2O_7$	H_3PO_4	H_2PO_3F	HF	H_2O
1	4,0622	3,5769	0,7070	0,0235	0,3464
2	4,2978	3,7844	0,4931	0,0664	0,8851
3	4,5146	3,9753	0,3054	0,1047	1,3444
4	4,5714	4,0253	0,2493	0,1163	1,5578
5	4,6870	4,1271	0,1547	0,1349	1,9479
6	4,7368	4,1709	0,1054	0,1432	2,4061
7	4,7417	4,1752	0,0857	0,1487	2,7601
8	4,6908	4,1305	0,0712	0,1503	3,0228
9	4,8196	4,2438	0,0585	0,1529	3,1379
10	4,8029	4,2291	0,0402	0,1536	5,1903
11	4,8590	4,2786	0,0170	0,1563	11,2616

Mengen. Diese dienten zur Berechnung der im Gleichgewicht vorhandenen Phosphorsäure-, Monofluorphosphorsäure- Fluorwasserstoff- und Wasser-Mengen, welche ebenfalls in die Tabellen aufgenommen sind.

Tabelle VIII:

Versuch Nr.	Angewandt in g			Anfangs-Zusammensetzung in g		
	90,46% H_3PO_4	40,9% HF	H_2O	H_3PO_4	HF	H_2O
12	4,0554	0,4020		3,6685	0,1644	0,6245
13	4,0104	0,4033	0,6570	3,6277	0,1649	1,2781
14	4,0519	0,4044	1,3556	3,6654	0,1654	1,9811
15	4,0648	0,4038	1,7155	3,6771	0,1651	2,3419
16	4,0570	0,3986	2,3006	3,6700	0,1630	2,9232
17	4,0533	0,4010	2,8232	3,6667	0,1640	3,4468
18	4,0417	0,3970	6,1124	3,6562	0,1624	6,7325
19	4,0488	0,3939	17,6527	3,6626	0,1611	18,2717

Versuch-Nr.	Erhalten g	Gleichgewichts-Zusammensetzung in g			
	$Mg_2P_2O_7$	H_3PO_4	H_2PO_3F	HF	H_2O
12	3,5531	3,1286	0,5509	0,0542	0,7237
13	3,8792	3,4158	0,2162	0,1217	1,3170
14	4,0727	3,5862	0,0808	0,1492	1,9957
15	4,1038	3,6136	0,0648	0,1521	2,3536
16	4,1246	3,6319	0,0389	0,1552	2,9302
17	4,1295	3,6362	0,0311	0,1578	3,4525
18	4,1325	3,6388	0,0178	0,1588	6,7357
19	4,1455	3,6503	0,0125	0,1586	18,2740

II. Der Einfluß steigender Flußsäure-Mengen auf die Lage des Gleichgewichts.

Die folgenden Versuche ergaben einen Aufschluß darüber, wie sich die Lage des Gleichgewichts durch Anwendung steigender Flußsäure-Mengen ändert.

Auf gewogene Mengen 100,45 proz. Phosphorsäure ließ ich steigende Mengen einer 40,90 proz. Flußsäure einwirken. Die Ausführung von Versuch und Analyse entsprach der bereits mitgeteilten Arbeitsweise.

Zur Prüfung der hierbei erzielten, in Tabelle IX wieder-

gegebenen Resultate wurden analoge Versuche mit einer 100,00 proz. und mit einer 99,23 proz. Phosphorsäure verschiedener Herkunft durchgeführt. Die erhaltenen Resultate stimmten mit den hier mitgeteilten Ergebnissen vollkommen überein, weshalb sie nicht besonders aufgeführt werden sollen.

Die Tabelle IX (a und b) gibt alle Versuchsdaten und Ergebnisse in der Anordnung der bereits mitgeteilten Tabellen wieder.

Tabelle IXa:

Versuch Nr.	Angewandt in g		Anfangs-Zusammensetzung in g		
	100,45% H_3PO_4	40,90% HF	H_3PO_4	HF	H_2O
20	4,2733	0,2173	4,2925	0,0889	0,1092
21	4,2509	0,4008	4,2700	0,1639	0,2178
22	4,2507	0,4031	4,2698	0,1649	0,2191
23	4,2802	0,8043	4,2994	0,3290	0,4560
24	4,2518	1,1613	4,2709	0,4750	0,6671
25	4,2068	1,1877	4,2257	0,4858	0,6830
26	4,2335	1,5747	4,2525	0,6441	0,9116
27	4,2490	3,0645	4,2682	1,2534	1,7920
28	4,1163	4,6908	4,1348	1,9185	2,7537
29	4,2191	4,7879	4,2381	1,9582	2,8106
30	4,2387	5,5920	4,2577	2,2871	3,2858
31	4,2300	5,6199	4,2490	2,2985	3,3024
32	1,1360	2,4194	1,1411	0,9895	1,4248
33	4,2432	15,5776	4,2623	6,3711	9,1874
34	0,6801	2,5056	0,6832	1,0248	1,4777
35	0,7869	2,9950	0,7904	1,2249	1,7665
36	1,1671	4,9021	1,1724	2,0050	2,8918
37	0,7026	3,4729	0,7058	1,4204	2,0493
38	0,6070	3,7323	0,6097	1,5265	2,2031
39	0,8372	5,5357	0,8410	2,2641	3,2678
40	0,5556	4,3993	0,5581	1,7993	2,5975
41	0,8819	8,8901	0,8859	3,6360	5,2501
42	0,3614	5,2257	0,3630	2,1373	3,0868
43	0,6388	11,5822	0,6417	4,7371	6,8422
44	0,2637	10,5240	0,2649	4,3043	6,2185
45	0,1838	14,1586	0,1846	5,7909	8,3669
46	0,3766	64,9475	0,3783	26,5630	38,3828

Tabelle IXb:

Versuch Nr.	Erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	Gleichgewichts-Zusammensetzung in g			
		H_3PO_4	H_2PO_3F	HF	H_2O
20	4,4924	3,9557	0,3437	0,0202	0,1711
21	4,1081	3,6173	0,6660	0,0307	0,3377
22	4,0622	3,5769	0,7070	0,0235	0,3464
23	3,5186	3,0983	1,2256	0,0839	0,6767
24	3,2517	2,8633	1,4363	0,1877	0,9258
25	3,2319	2,8459	1,4080	0,2042	0,9366
26	3,0778	2,7101	1,5739	0,3293	1,1950
27	2,9928	2,6352	1,6663	0,9201	2,0920
28	2,9011	2,5545	1,6125	1,5960	3,0441
29	2,9639	2,6099	1,6614	1,6259	3,1098
30	2,9848	2,6282	1,6627	1,9545	3,5852
31	2,9986	2,6404	1,6414	1,9702	3,5980
32	0,8197	0,7218	0,4278	0,9039	1,5019
33	3,1858	2,8053	1,4867	6,0737	9,4551
34	0,5082	0,4475	0,2405	0,9767	1,5210
35	0,5834	0,5137	0,2823	1,1684	1,8173
36	0,8669	0,7633	0,4174	1,9215	2,9670
37	0,5181	0,4562	0,2547	1,3695	2,0952
38	0,4485	0,3949	0,2192	1,4827	2,2426
39	0,6189	0,5450	0,3020	2,2037	3,3222
40	0,4168	0,3670	0,1950	1,7603	2,6326
41	0,6581	0,5795	0,3126	3,5735	5,3064
42	0,2753	0,2424	0,1230	2,1127	3,1090
43	0,4796	0,4223	0,2239	4,6923	6,8825
44	0,2001	0,1762	0,0905	4,2862	6,2348
45	0,1392	0,1226	0,0633	5,7783	8,3783
46	0,2884	0,2540	0,1268	26,5376	38,4056

III. Die Wechselwirkung zwischen Monokalium phosphat und Flußsäure.

Monokalium phosphat reagiert mit Flußsäure unter Bildung von Monofluor phosphat. Die Versuche wurden mit reinstem, fein gepulvertem Monokaliumphosphat, KH_2PO_4, und 40,90 proz. Flußsäure ausgeführt.

Die mehrstündig aufbewahrten Gemische wurden auf die bereits beschriebene Weise behandelt und analysiert.

Tabelle X (a und b) bringt die Versuchs-Daten und die erzielten Resultate.

Tabelle Xa:

Versuch Nr.	Angewandt in g		Anfangs-Zusammensetzung in g		
	KH_2PO_4	40,90% HF	KH_2PO_4	HF	H_2O
47	0,9792	1,3344	0,9792	0,5458	0,7886
48	3,1377	6,7427	3,1377	2,7577	3,9850
49	0,5704	2,2974	0,5704	0,9396	1,3578
50	0,6051	4,8388	0,6051	1,9790	2,8598
51	0,2805	3,6321	0,2805	1,4855	2,1466
52	0,2109	3,8277	0,2109	1,5655	2,2622
53	0,2128	5,1670	0,2128	2,1133	3,0537
54	0,2595	8,5349	0,2595	3,4908	5,0441
55	0,2019	9,6181	0,2019	3,9337	5,6844
56	0,0924	10,7919	0,0924	4,4139	6,3780

Tabelle Xb:

Versuch Nr.	Erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	Gleichgewichts-Zusammensetzung in g			
		PO_4'''	PO_3F''	HF	H_2O
47	0,7717	0,6586	0,0257	0,5406	0,7933
48	0,3439	2,0004	0,1958	2,7177	4,0210
49	0,3705	0,3162	0,0845	0,9224	1,3733
50	0,3663	0,3126	0,1133	1,9559	2,8806
51	0,1671	0,1426	0,0549	1,4743	2,1567
52	0,1243	0,1061	0,0424	1,5568	2,2700
53	0,1239	0,1057	0,0441	2,1043	3,0618
54	0,1464	0,1249	0,0580	3,4790	5,0548
55	0,1145	0,0977	0,0446	3,9246	5,6926
56	0,0525	0,0448	0,0203	4,4098	6,3817

IV. Versuche über die Bedingungen für den Eintritt einer Reaktion.

Es wurde die Frage geprüft, unter welchen Bedingungen überhaupt eine Reaktion in einer Fluorid- und Phosphat-

haltigen Lösung unter Bildung von Monofluorphosphat eintritt.

In neutraler Lösung findet keine Umsetzung statt, was aus den Versuchen 57 bis 59 hervorgeht. Da der Phosphat-Gehalt stets über das Silbersalz bestimmt werden mußte, wurde zunächst auch das Monokaliumphosphat über das Silbersalz analysiert.

Analyse des Monokaliumphosphats über das Silbersalz.

0,8595 g KH_2PO_4 : 0,7051 g $Mg_2P_2O_7$.
Ber. PO_4 69,80. Gef. PO_4 70,01.

Versuch Nr. 57.

0,5006 g KH_2PO_4 wurden in eine Lösung von 30 g KF in 135 ccm Wasser eingetragen. Nach mehrstündigem Aufbewahren wurde in üblicher Weise auf noch vorhandene Orthophosphorsäure analysiert.

Erhalten 0,4110 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 100,39% des angewandten Phosphats.

Versuch Nr. 58.

0,426 g KH_2PO_4 wurden mit 0,35 g krist. Kaliumfluorid nach Befeuchten mit 0,3896 g Wasser über Nacht aufbewahrt; der größte Teil der Salze war gelöst.

Erhalten 0,3491 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 100,20% des angewandten Phosphats.

Versuch Nr. 59.

0,2763 g KH_2PO_4 wurden mit 1,66 g krist. Kaliumfluorid gemischt, mit einer Spur Wasser befeuchtet und als Brei über Nacht aufbewahrt.

Erhalten 0,2260 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 100,00% des angewandten Phosphats.

Bei den Versuchen 60 und 61 arbeitete ich in schwach und stark alkalischer Lösung. Auch hier konnte keine Reaktion festgestellt werden.

Versuch Nr. 60.

3,3129 g der 100,45 proz. Phosphorsäure wurden mit Kalilauge neutralisiert, und in der Lösung wurden 4,6 g Kaliumfluorid aufgelöst; darauf wurde bis zur Rötung

von Phenolphtalein Lauge zugefügt. Gesamtvolumen ca. 20 ccm. Am nächsten Tage wurde analysiert.

Erhalten 3,7823 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 100,08% der angewandten Phosphorsäure.

Versuch Nr. 61.

1,3614 g KH_2PO_4 wurden mit 7,23 g krist. Kaliumfluorid gemischt, das Gemisch wurde mit 20 proz. Lauge zum Brei verrührt und dann über Nacht aufbewahrt.

Erhalten 1,1147 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 100,11% des angewandten Phosphats.

V. Reaktion zwischen Natriumpyrophosphat und Flußsäure.

Der Versuch Nr. 62 a bringt eine direkte Analyse des Pyrophosphats, der Versuch Nr. 62 b dagegen die Analyse über das Silbersalz. Der Vergleich beider Resultate ergab die Größe des bei der Analyse über das Silbersalz auftretenden Fehlers.

Die Umsetzung zwischen Natrium-pyrophosphat und wäßriger Flußsäure, also der eigentliche Versuch, hat die Nummer 62 c.

Versuch Nr. 62.

Versuch Nr. 62 a:

0,2425 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ wurden mehrere Stunden mit Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit Magnesia-Mischung gefällt.

0,2425 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$: 0,1226 g $Mg_2P_2O_7$.
Ber. P 13,90. Gef. P 14,08.

Versuch Nr. 62 b:

0,3394 g des Salzes wurden in Wasser gelöst; darauf wurde das Silbersalz ausgefällt, das mit der üblichen Wasser-Menge gewaschen wurde. Es wurde auf seinen Phosphor-Gehalt analysiert.

Erhalten 0,1648 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 96,10% des angewandten Natriumsalzes. Beim Waschen des Silbersalzes trat also ein gewisser Verlust ein.

Versuch Nr. 62 c:

0,2105 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ wurden in 2,4485 g der 40,90 proz. Flußsäure gelöst. Die Lösung wurde eine Stunde aufbewahrt, dann wurde nach dem Neutralisieren mit Silbernitrat gefällt. Dabei wurde möglichst unter den Bedingungen des Versuchs 62 b gearbeitet. Der Silberniederschlag wurde analysiert.

Erhalten 0,0800 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 76,18% des angewandten Salzes. Nach Berücksichtigung des durch die Löslichkeit des Silbersalzes verursachten Fehlers ergab sich, daß sich ca. 20% des Pyrophosphats in Monofluorphosphorsäure umgewandelt hatten.

VI. Versuche zur Kinetik der Gleichgewichts-Reaktion.

A.

3,6856 g einer 97,64 proz. Phosphorsäure wurden in einem Platinkännchen durch einen Thermostaten auf 10° gehalten. Dann wurden 0,7724 g einer 73,20 proz. Flußsäure mit einer geeichten, paraffinierten Glaspipette nach Herausnahme des Platinkännchens aus dem Thermostaten zur Phosphorsäure hinzugegeben. Die Säuren wurden durchmischt und in einem anderen Thermostaten auf 20° gehalten.

Durch zahlreiche Versuche war festgestellt worden, daß die beim Mischen der Säuren auftretende Wärmetönung ungefähr 10° betrug, sodaß die Temperatur des zweiten Bades gerade erreicht wurde.

Die Zeitmessung begann im Moment der Durchmischung.

Nach bestimmten Zeiten wurde das Säure-Gemisch durch Eingießen in eine ausreichende Menge Alkalilauge neutralisiert, und diese Lösung wurde auf übliche Weise analysiert.

Der Wert für die bestehengebliebene Phosphorsäure-Menge erlaubte die Berechnung der Zusammensetzung des Säure-Gemisches für die einzelnen Zeitpunkte.

Die Tabelle XI (a und b) enthält die angewandten Substanzmengen, die angewandten Mengen von Phosphorsäure, Fluorwasserstoff und Wasser, die nach bestimmten Zeiten erhaltenen Magnesium-pyrophosphat-Mengen und die hieraus berechnete Zusammensetzung des Säure-Gemisches zu den einzelnen Zeitpunkten.

Tabelle XIa.

Angewandte Mengen

3,6856g 97,64 proz. H_3PO_4. 0,7724g 73,20 proz. HF.

Anfangs-Zusammensetzung in g

H_3PO_4 : 3,5987 HF : 0,5654 H_2O : 0,2939

Tabelle XIb.

Versuch Nr.	t in sec.	Erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	Gleichgewichts-Zusammensetzung in g			
			H_3PO_4	HF	H_2PO_3F	H_2O
63	60	3,6060	3,176	0,4792	0,4314	0,3716
64	179	3,0801	2,651	0,3721	0,9672	0,4681
65	247	2,8301	2,491	0,3394	1,131	0,4974
66	299	2,7800	2,447	0,3303	1,176	0,5056
67	360	2,7146	2,390	0,3188	1,234	0,5160
68	424	2,7470	2,418	0,3244	1,206	0,5110
69	479	2,6883	2,367	0,3140	1,257	0,5203
70	482,5	2,6433	2,327	0,3059	1,298	0,5276
71	540	2,5711	2,263	0,2928	1,363	0,5395
72	541	2,5613	2,255	0,2911	1,372	0,5409
73	602	2,4465	2,155	0,2706	1,475	0,5595
74	723	2,3904	2,104	0,2603	1,526	0,5687
75	960	2,2929	2,018	0,2428	1,614	0.5845
76	1200,5	2,2233	1,957	0,2304	1,676	0,5956
77	∞	2,2461	1,978	0,2346	1,655	0,5919

B.

4,2399 g einer 100,45proz. Phosphorsäure wurden in einem Platintiegel unter Zuhilfenahme eines Schwefelsäure-Bades auf 10° temperiert. Nach Herausnahme aus dem Bad wurden sofort 1,16 g einer 40,90 proz. Flußsäure hinzugefügt, und es wurde durchmischt. Nunmehr wurde der Tiegel in ein Schwefelsäure-Bad von 20° gebracht. Die Zeitrechnung begann wiederum im Augenblick der Durchmischung. Nach bestimmten Zeiten wurden mit paraffinierten Glaspipetten Proben des Säure-Gemisches entnommen und in gewogene Erlenmeyer-Kölbchen eingetragen. Diese enthielten eine zur

Neutralisation ausreichende Menge von Alkalilauge und wurden mit Gummistopfen verschlossen. Die Wägung der Kölbchen ergab das Gewicht der eingetragenen Säure-Proben. Die Analysen und Berechnungen wurden auf die eben angegebene Weise durchgeführt.

Tabelle XII gleicht in der Anordnung vollkommen der Tabelle XI. (Versuch Nr. 78)

Tabelle XIIa.

Angewandte Mengen		
4,2399 g 100,45proz. H_3PO_4.	1,16 g 40,90proz. HF	
Anfangs-Zusammensetzung in g		
H_3PO_4 : 4,2590	HF : 0,4744	H_2O : 0,6665

Tabelle XII b.

t in sec.	Entnommene Substanz-Menge in g	Anfangs-Zusammensetzung in g		
		H_3PO_4	HF	H_2O
146	0,5172	0,3987	0,0454	0,0731
209,5	0,4968	0,3918	0,0437	0,0613
310,5	0,7194	0,5674	0,0632	0,0888
592	0,6870	0,5419	0,0604	0,0847
906	0,7329	0,5781	0,0644	0,0904
1409	0,7621	0,6151	0,0670	0,0800
∞	0,8344	0,6581	0,0733	0,1030

t in sec.	Erhalten $Mg_2P_2O_7$ in g	Gleichgewichts-Zusammensetzung in g			
		H_3PO_4	HF	H_2PO_3F	H_2O
146	0,4112	0,3621	0,0379	0,0374	0,0798
209,5	0,3823	0,3366	0,0324	0,0536	0,0714
310,5	0,5290	0,4658	0,0425	0,1037	0,1075
592	0,4642	0,4088	0,0332	0,1358	0,1092
906	0,4677	0,4118	0,0305	0,1697	0,1210
1409	0,4676	0,4117	0,0255	0,2075	0,1174
∞	0,5053	0,4450	0,0298	0,2174	0,1422

B. Ueber die fluorphosphorige Säure.

I. Nachprüfung der Berthelotschen Versuche.

Das Phosphortrifluorid wurde nach Moissan[25]) durch Erhitzen eines Gemenges von Zinkfluorid und Phosphortribromid im Kupferkolben dargestellt. Das im Kupferkolben befindliche und erwärmte Zinkfluorid trat mit Phosphortribromid,welches ich mit Hilfe eines Tropftrichters langsam hinzufließen ließ, in Reaktion. Hierbei entstand Phosphortrifluorid, welches zweimal mit Wasser gewaschen und dann durch konz. Schwefelsäure getrocknet wurde.

Das Gas wurde in einer Gasbürette über Quecksilber gesammelt und gemessen. Nun ließ ich 20 ccm 1-n Natronlauge hinzufließen und unterstützte die Umsetzung durch lebhaftes Schütteln der Bürette. Nach längerem Stehen wurde unter Berücksichtigung aller Korrekturfaktoren das nunmehrige, sich nur noch sehr langsam umsetzende Gasvolumen abgelesen, worauf ich die über dem Quecksilber befindliche Flüssigkeit in eine Platinschale brachte und den darin befindlichen Ueberschuß an 1-n. Natronlauge mit 1-n. Salzsäure gegen Phenolphtalein zurücktitrierte. Ich bestimmte also die zur Neutralisation der Hydrolysen-Produkte des Phosphortrifluorids verbrauche Menge von 1-n. Natronlauge.

Versuchs-Daten:

Gasvolumen vor Versuchs-Beginn (0°; 760mm) .	75,55 ccm
Gasvolumen nach Reaktions-Ende (0°; 760mm) .	37,91 „
Absorbierte Gas-Menge (0°; 760mm)	37,64 „
Zur Neutralisation verbrauchte Menge an 1-n. Natronlauge	8,36 „

Die Versuchstemperatur betrug 19°.

Unter Zugrundelegung dieser Zahlen und unter der Annahme, daß die Reaktion der Gleichung

$$PF_3 + 5\,NaOH = 3\,NaF + Na_2HPO_3 + 2\,H_2O$$ [26])

gehorcht, dürften theoretisch 8,40 ccm 1-n. Natronlauge zur Neutralisation verbraucht werden. Nähme die Reaktion einen den folgenden Gleichungen

[25]) Ann. Chim. Phys. 6 (19) 286 (1890).
Moissan. Fluor und seine Verbindungen. S. 146.
[26]) J. M. Kolthoff. Rec. Trav. Chim. 46, 350 (1927).

$2\,PF_3 + 5\,NaOH = NaPF_4 + Na_2HPO_3 + 2\,NaF + 2\,H_2O$
oder $2\,PF_3 + 5\,NaOH = Na_3PF_6 + Na_2HPO_3 + 2\,H_2O$
entsprechenden Verlauf, so dürfte dieser Verbrauch aber nur 4,20 ccm 1-n. Natronlauge betragen.

Die Uebereinstimmung des von mir gefundenen Wertes (8,36 ccm) mit dem aus der ersten Gleichung errechneten Wert (8,40 ccm) erscheint als ausreichend, um daraus die vollkommene Hydrolyse des Phosphortrifluorids zu folgern.

II. Darstellung des Kaliumsalzes der fluorphosphorigen Säure.

Gereinigtes Phosphortrifluorid wurde über scharf getrocknetes Kaliumfluorid geleitet, das sich auf einem Graphitschiffchen in einem Graphitrohr befand. Das Rohr wurde auf ca. 860° erhitzt; die Versuchsdauer betrug zwei Stunden.

Schon im Allgemeinen Teil wurde auf Materialschwierigkeiten bei der Ausführung dieses Versuches hingewiesen. Es galt, ein Material zu finden, in dem die Umsetzung zwischen Phosphortrifluorid und Kaliumfluorid vorgenommen werden konnte. Diese Schwierigkeit wurde nicht in idealer Weise überwunden, jedoch wurden mit Graphit noch die besten Erfahrungen gemacht. Ein Messing- sowie ein Kupferrohr hielten den Anforderungen nicht stand, und selbst ein Platinrohr wurde nach einstündiger Versuchsdauer zerstört. Das Graphitrohr wiederum, das von außen nach Isolierung mit Asbest duch eine Drahtwicklung elektrisch geheizt wurde, wurde nach Ausführung von drei Versuchen zunächst für Phosphortrifluorid durchlässig und alsdann so brüchig, daß es ausgewechselt werden mußte. Da dieser Versuch 36 mal durchgeführt wurde, machte sich die kurze Benutzungsdauer des Graphitrohres recht störend bemerkbar.

Weiterhin traten aber auch andere Unannehmlichkeiten auf. Aus mehreren Gründen wurde der Durchmesser des Graphitrohres möglichst klein gewählt. Das hatte zur Folge, daß bei jedem Versuch nur wenig Kaliumfluorid angewendet werden konnte, welches sich zudem hauptsächlich mit seiner Oberfläche an der Reaktion beteiligte. Dies erklärt die große Anzahl der notwendig gewordenen Versuche. Die Ausbeuten wurden schließlich dadurch verringert, daß das ge-

schmolzene Kaliumfluorid teilweise in das Graphitrohr hineinsank.

Die Reaktions-Produkte wurden gemeinsam aus Wasser umkristallisiert, und das gereinigte Produkt wurde einer fraktionierten Kristallisation unterzogen. Die an Kaliumfluorphosphit reichste Fraktion, welche die am leichtesten lösliche war, wurde als Ausgangs-Substanz für die Analyse benutzt.

Zur Fluor- und Phosphor-Bestimmung wurde die Analysen-Substanz mit Aetznatron unter Hinzufügung eines Oxydationsmittels geschmolzen. Der in Wasser gelöste Schmelzkuchen wurde mit Salpetersäure neutralisiert und aus dieser Lösung mit Silbernitrat-Lösung das Silberphosphat ausgefällt[27]). Das Silber-phosphat filtrierte ich ab, löste es in Salpetersäure, fällte das überschüssige Silber mit Natriumchlorid-Lösung aus und bestimmte die Phosphorsäure im Filtrat mit Ammonium-molybdat nach Woy[28]).

Zur Bestimmung des Fluors wurde das Filtrat vom Silberphosphat nach der Befreiung vom überschüssigen Silber und nach Hinzufügung von Sodalösung in der Siedehitze mit überschüssiger Calciumchlorid-Lösung versetzt. Bei der weiteren Behandlung des entstandenen Niederschlags von Calciumfluorid und Calciumcarbonat verfuhr ich in Abänderung des Verfahrens von Treadwell und Koch[29]) nach der von O. Ruff und J. Fischer[30]) gegebenen Vorschrift.

Das Kalium der Substanz wurde als Perchlorat nach Schlösing-Wense bestimmt[31]).

Silicium wurde auf qualitativem Wege mit Sicherheit in der Analysen-Substanz nachgewiesen. Da eine quantitative Silicium-Bestimmung nicht durchführbar war, wurde der Siliciumwert durch Ergänzung der gefundenen Kalium-, Fluor- und Phosphor-Prozentwerte auf 100% errechnet.

Analysen-Ergebnisse:

0,1294 g Sbst.: 0,0851 g $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$, 0,0984 g CaF_2.
0,0387 g Sbst.: 0,0817 g $KClO_4$.
Sbst. enthält: 1,14% P, 37,01 % F, 59,58% K, 2,27% Si.
Sie besteht aus: 5,37% KPF_4, 17,69% K_2SiF_6, 76,94% KF.
oder aus: 9,64% K_3PF_6, 17,69% K_2SiF_6, 72,67% KF.

[27]) Z. anal. Ch. 43, 469 (1904).
[28]) Woy. Ch. Ztg. 21, 442, 469 (1897).
[29]) Z. anal. Ch. 43, 469 (1904).
[30]) O. Ruff u. J. Fischer. Z. anorg. Ch. 179, 161 (1929).
[31]) Schlösing-Wense. Z. angw. Ch. S. 691 (1891).

Die Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Berlin unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Willy Lange ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank ausspreche.

LEBENSLAUF.

Ich, Georg Stein, wurde am 4. Dezember 1903 als Sohn des Kaufmanns Philipp Stein und seiner Ehefrau Henriette geb. Joseph zu Dresden geboren. Nach unserer Uebersiedlung nach Berlin besuchte ich zunächst die 212. Gemeindeschule und dann die Kirschner-Oberrealschule. Das Abiturientenexamen legte ich im April 1924 ab.

Im Sommersemester 1924 wurde ich an der Universität Berlin immatrikuliert und nahm nach germanistischen Studien die praktische Tätigkeit im Chemischen Institut der Universität im Sommersemester 1925 auf. Im Juli 1928 bestand ich den ersten Teil des chemischen Verbandsexamens, im Juni 1929 das Doktorandum. Von Juni 1929 bis Juni 1931 beschäftigte ich mich mit meiner Doktorarbeit.

Ich nahm teil an den Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren und Dozenten: Bodenstein, Byk, Caspari, Dessoir, Diels, Eitel, Freundlich, Friedenthal, Günther, Haentzschel, Herrmann, Kniep, Kock, Köhler, Lange, Lockemann, Meitner, Paneth, Polanyi, Preuß, P. Pringsheim, Rosenheim, Schlenk, Schrauth, Thoms, Traube, Wehnelt, Wolf.